

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-014248

(43)Date of publication of application : 22.01.1986

(51)Int.Cl. C08L 53/02

(21)Application number : 59-134106 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

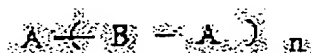
(22)Date of filing : 30.06.1984 (72)Inventor : SHIRAISHI MASAO
NISHITANI YOSHINORI
ITO SHOJI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition having excellent flexibility, heat distortion resistance, mechanical strength, flowability, and marring resistance, consisting of a specified hydrogenated derivative of a block copolymer, and an ethylene- α -olefin block copolymer.

CONSTITUTION: 40W300pts.wt. ethylene- α -olefin block copolymer resin having an MFR of 1g/10min or higher, 0W50pts.wt. non-aromatic softening agent for rubber having a kinematic viscosity at 37.8° C of 20W500cSt, a pour point of -10W -15° C, and a flash point of 170W300° C, and 0W200pts.wt. ethylene- α -olefin copolymer rubber having a Mooney viscosity of 10W120 are incorporated into 100pts.wt. hydrogenated derivative of a block copolymer of the formula (where A is a block of a monovinyl-substituted aromatic hydrocarbon polymer having a weight-average molecular weight of 5,000W125,000; B is a block of an elastomeric conjugated diene polymer having a weight-average molecular weight of 15,000W250,000; n is 1W5).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-14248

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月22日

C 08 L 53/02

6746-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)+2

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-134106

⑰ 出 願 昭59(1984)6月30日

⑱ 発 明 者	白 石	雅 夫	四日市市東邦町1番地	三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者	西 谷	吉 憲	四日市市東邦町1番地	三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者	伊 藤	昭 二	四日市市東邦町1番地	三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 出 願 人	三菱油化株式会社			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 厚田 桂一郎			

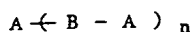
明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である)で表わされるブロック共重合体の酸素添加誘導体100重量部に対し、プロピレン・α-オレフィン-ブロック共重合体樹脂を40～300重量部を配合したことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(2) プロピレン・α-オレフィン-ブロック共重合体樹脂のMFR値が1g/10分以上のものである特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。

(3) 非芳香族系ゴム用軟化剤を50重量部以下含有する、特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の組成物。

(4) エチレン・α-オレフィン系共重合体ゴムを200重量部以下含有する、特許請求の範囲第(1)項から第(3)項までのいずれかに記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度および耐傷性に優れ、かつ、成形加工性の良好な新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

近年、柔軟性を有し、耐熱変形性および機械的強度が優れ、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様に成形加工することができる熱可塑性エラストマー(以下TPEと略称する)が、自動車部品、家電部品、電線被覆、履物、雑貨品等の分野で注目されている。

〔従来の技術〕

このようなTPEには、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリステレン系、ポリ塩化ビニル系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

これらのうちで、ステレン・ブタジエン-プロ

ックポリマー(SBS)やスチレン・イソプレン・ブロックポリマー(SIS)等のポリスチレン系TPEは、柔軟性に富み、良好な機械的強度を有し、かつ、これらより得られるTPE組成物は加工性にすぐれている。しかしながら、これらのポリマーはその分子内に共役ジエンブロックとして二重結合を有しているため、耐熱老化性(熱安定性)および耐候性に問題がある。

スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加することによって熱安定性の向上したエラストマーを得ることができる。このような水素添加されたブロック共重合体の製造は、例えば特公昭42-8704号、特公昭43-6636号、特公昭45-20504号、特公昭48-3555号等の各明細書に記載されている。また、これらの水素添加物を用いたTPE組成物についてもいくつか提案されており、例えば特開昭50-14742号、特開昭52-65551号等の各明細書には水素添加されたスチレン・共役ジエン・ブロック共重合体に炭化水素油および

α-オレフィン重合体を配合した組成物が開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の水素添加物を用いたTPE組成物は、自動車のバンパー、家電製品の外板等の大型部品を射出成形によって製造する場合、その流れ性が充分でなく、流れ性を改善するため軟化剤等の配合量を増加させると機械的強度の低下を生じ、特に外傷に対する抵抗性が著しく低下して傷つき易いという美観上の問題があった。

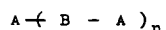
又、プロピレン単独重合体やプロピレン・エチレン・ランダム共重合体を配合し流動性、耐傷性を改善する事が行なわれているが、この場合には低温における衝撃強度が不足し、特に自動車の外板等の分野での使用に問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、それ自体すぐれたTPEである水素添加されたブロック共重合体にプロピレン系ブロック共重合体を配合して、外観特性、柔軟性、機

械的強度、流動性及び耐傷性にすぐれると共に、上記の低温耐衝撃性についての問題を解決したものである。

即ち本発明は、一般式



(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1~5の整数である)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部に対し、プロピレン・α-オレフィン・ブロック共重合体樹脂を40~300重量部配合したことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

重合体ブロックAを構成する単量体のモノビニル置換芳香族炭化水素は、好ましくはスチレンであり、α-メチルスチレン等も用いられる。重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体はブタジエンもしくはイソプレンが好ましく、また、両者の混合物でもよい。重合体ブロックBを形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体とし

て用いられる場合には、ブロック共重合体が水素添加されて二重結合が飽和された後にエラストマー性を保持しているためには、ポリブタジエンブロックにおけるマイクロ構造中1,2-マイクロ構造が20~50%となる重合条件を採用することが好ましく、より好ましくは1,2-マイクロ構造が35~45%のものである。

ブロック共重合体中の重合体ブロックAの重量平均分子量は5000~125000、ブロックBは15000~250000の範囲にあることが好ましい。また重合体ブロックBの共重合体全体に占める割合は、少なくとも65重量%である。

これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ-型触媒を用い、不活性溶媒中でブロック重合させて得ることができる。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、特公昭43-

6636号あるいは特公昭46-20814号等の各明細書に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加される。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは80%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加される。このような水素添加されたブロック共重合体の1つとして、シエル・ケミカル社より「KRATON-G」という商品名で市販されているものがある。

本発明で上記の水素添加されたTPE樹脂に配合される、プロピレン・ α -オレフィン-ブロック共重合体樹脂はMFR値が1g/10分以上、好ましくは5~200g/10分、特に好ましくは10~100g/10分のものが用いられる。プロピレンに対しブロック共重合される α -オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1等が挙げられるが、なかでもエチレンが好ましい。

本発明の組成物に配合されるプロピレン・ α -オレフィン-ブロック共重合体樹脂の量は、前記

が好ましく、芳香族炭素数が30%以上の芳香族系のものは、前記成分との組成において分散性の点で好ましくない。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動粘度が20~500cst、流動点が-10~-15℃および引火点が170~300℃を示す。

合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。

本発明において、軟化剤を配合する場合の配合量は、水素添加されたTPE樹脂100重量部に対し50重量部までであり、これを超える配合は、得られる組成物の引張強度を低下せしめると共に、成形物表面の耐傷性を大きく低下させるので好ましくない。

本発明の組成物にはまた、前記プロピレン・ α -オレフィン-ブロック共重合体と共に、エチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴム、特にエチレン・ α -オレフィンおよび非共役ジエンからなる無定形ランダム共重合体ゴムを配合することができ

の水素添加されたTPE樹脂100重量部に対して40~300重量部、好ましくは60~200重量部である。40重量部以下の配合は、得られた組成物の流れ性が充分でないため、射出成形において加工性が劣り、かつ、十分な耐傷性が得られない。300重量部を超える配合は、得られる組成物の剛性が高くなりすぎ、低温衝撃強度が不足する結果となる。

本発明の組成物には一定量以下の軟化剤を配合することができる。配合される軟化剤はゴム用の軟化剤で非芳香族系の鉱物油か、液体または低分子量の合成軟化剤が適している。ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者が組合わさった混合物であって、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また、芳香族炭素数が30%より多いものが芳香族系とされる。本発明の組成物に用いられる鉱物油系ゴム軟化剤は、上記の区分でナフテン系およびパラフィン系のもの

る。この共重合体ゴムに用いられる α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などが挙げられ、非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。

共重合体ゴムとしては α -オレフィンとしてプロピレンを用いたものが好ましく、この場合プロピレン含量は25~50重量%が適当で、プロピレン含量が少いものを用いた場合、得られた組成物の柔軟性が不足するおそれがあり、またプロピレン含量の多い共重合体ゴムを用いた場合には組成物の機械的強度が低下する。

用いられる共重合体ゴムのムーニー粘度、 $M L_{1+4}^{100}$ は10~120、好ましくは10~100である。ムーニー粘度が10未満のものを用いた場合には、得られる組成物の耐熱変形性の改善が期待されず、また120を超えたものを用いた場合には成形加工性が悪くなり、成形品の外観も悪くなるおそれがある。

この共重合体ゴムの配合量は水素添加TPE樹脂100重量部に対し200重量部以下で、好ましくは100重量部までである。200重量部以上の配合は、組成物の機械的強度の低下を生ずると共に、耐傷性を低下せしめる。

本発明の組成物には、本発明の効果を著しく損わない範囲でタルク、炭酸カルシウム、マイカ等の無機フィラーを配合することができる。また、通常の樹脂組成物について行われるように、必要に応じて顔料、熱安定剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤等の添加剤を配合することができる。

複合化

本発明の熱可塑性樹脂組成物は前記各成分を複合化することによって得られ、各成分の配合割合は、得られる組成物の用途に応じて選択される。

複合化の手段は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフ、ニーダー等の通常用いられる混練機によって行なうことができる。

〔作用および効果〕

電線被覆(絶縁、シース)、家電部品および自動車部品等の工業部品に用いられ、具体的な用途としては、屈曲性チューブ、ホース被覆、屈曲性バンパー、サイドバンパー、モール、フィラーパネル、ワイヤーケーブル被覆、エアインテークホース等が考えられる。

〔実施例〕

以下の実施例および比較例において、評価に用いられた試験法は次のとおりである。

(1) MFR ($g/10$ 分)

JIS-K7210、23℃、2.16K_g。

(2) 曲げ弾性率 (K_g/cm)

JIS-K7203、23℃

(3) 引張強度 (K_g/cm) および引張伸度 (%)

JIS-K7113、23℃

(4) 脆化温度

JIS-K6750に準拠し、-30℃の状態では衝撃を与え、試験片の破壊状態を観察した。

(5) スパイラルフロー (mm)

三菱油化法。直径6mmの半円状断面の流路を半

本発明の組成物は水素添加されたTPE樹脂にプロピレン・ α -オレフィン・ブロック共重合体樹脂を特定量配合して複合化せしめたもので、これによって射出成形によって容易に大型部品を成形することができると同時に成形品の表面の耐外傷性が大巾に向上したにも拘らず、組成物の機械的性質、耐低温衝撃性は低下しない。本発明の組成物は更に耐外傷性や機械的性質を大きく低下させない範囲でゴム軟化剤やエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムを配合することによって、成形加工性を更に向上させることができる。

本発明の組成物は弾性と低温衝撃強度との品質バランスが良好で、かつ、耐外傷性にすぐれており、良好な流れ性を有するので、自動車のバンパー等の大型外装品の射出成形が可能である。

本発明の組成物は、一般に使用される熱可塑性樹脂成形機で成形することが可能であって、射出成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形等の成形法が適用できる。

なお本発明の組成物の使用分野としては、各種

周ピッチ21mmのスパイラル状に有する金型を用い、混練された材料を射出成形機でスパイラル中心のゲートより射出成形し、流路内面に浅く刻まれた5mmのスケールにより、射出成形されたスパイラルの長さ(流れ距離)を求める。大型製品を成形するには少なくとも500mmのスパイラルフローが必要である。

本測定に用いられた条件は次のとおりである。

射出成形機：各機製作所製SJ35-50Z

puss型40mmφスクリーン

成形条件：成形温度 240℃

成形圧力 800K_g/cm²

射出率 50g/sec

金型温度 40℃

(6) 耐傷性：引掻荷重Wc (g)

0.5Rのサファイヤ針を有する引掻試験機(新藤製)を用い、100~1000gの範囲で100g毎に変化させた静荷重を与え、材料を150mm/分の速度で直線移動させる。材料の傷の深さを表面粗さ計で測定し、静荷重Wと傷の深さDとの関係を

求め、 $D = 5 \mu m$ に該当する W の値を求めて引接荷重 W_c とする。

また、以下の実施例および比較例の組成物で配合に用いられた各成分は次のとおりである。

(a) 水素添加TPE樹脂

シエルケミカル社製KRATON-C-1652(
Brookfield・粘度: 20重量部トルエン溶液、
77°Fで550 cps)

(b-1) プロピレン・エチレン・ブロック共重合体樹脂

三菱油化社製、エチレン含量7重量部、
MFR 45g/10分

(b-2) プロピレン単独重合体樹脂

三菱油化社製、MA2

(b-3) プロピレン・エチレン・ランダム共重合体樹脂 MG1B

(c) ゴム用軟化剤

出光興産社製ダイアナプロセスオイルPW-90
(パラフィン系、動粘度: 95.54 cst(40℃)
: 11.25 cst(100℃)、平均分子量: 539、

環分析値: $C_N = 29.0\%$ 、 $C_P = 71.0\%$)

(d) エチレン・プロピレン共重合体ゴム

エチレン含量74重量部、 μ - ν -粘度 M_{1+4}^{100}
: 23。

実施例1~5および比較例1~5

上記各成分を第1表に示す割合で配合し、川田製作所製スーパーミキサーにより2分間混合し、池貝鉄工社製PCM二軸混練機を用いて220℃で混練造粒して組成物ペレットとした。各組成物をスクリーンライン射出成形機により240℃で試片を成形し、その機械的物性および耐傷性を評価した。結果は第1表に示す。

第1表の結果から明らかなように、本発明の組成物は良好な品質バランスを有して、かつ、耐傷性にすぐれ、スパイラルフロー値で500mm以上の流れ性を示す。ゴム用軟化剤またはエチレン・プロピレン共重合体ゴムの適度の配合は、他の機械的性質にあまり影響を与えずに流れ性を高める効果を示している。

第1表

		実 施 例					比 較 例						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
配 合 (重 量 部)	KRATON-G1652	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	P-E-ブロック共重合体	100	140	200	50	300	30	120	400	100	400	0	0
	プロピレン単独共重合体	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
	P-E-ランダム共重合体	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	ゴ ム 用 軟 化 剤	0	10	0	0	0	0	60	0	20	0	0	0
	E-P-共重合体ゴム	0	0	100	0	0	0	0	0	70	300	0	0
品 質	M F R g/10分	8.4	9.7	13.3	6.2	10.5	2.3	15.0	14.7	17.3	10.2	5.3	8.5
	曲げ弾性率 K_p/cd	3000	2650	2960	1680	6200	1400	1800	7500	4500	2800	3800	3500
	引張強度 K_p/cd	340	225	145	360	390	380	110	410	75	83	400	380
	引張伸度 %	570	520	520	500	700	650	400	550	600	530	600	610
	脆化温度 -30℃	可	可	可	可	可	可	可	折	折	可	折	折
	スパイラルフロー mm	590	610	700	530	630	370	820	750	890	620	500	595
	引張荷重 g	530	500	400	350	465	210	160	500	220	180	550	540

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3. 4. 25発行

昭和 59 年特許願第 134106 号 (特開昭
61- 14248 号, 昭和 61 年 1 月 22 日
発行 公開特許公報 61- 143 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. ⁵	識別 記号	庁内整理番号
C08L 53/02		7142-4J

- (1) 明細書第11頁第7～8行の「マイカ等の無機
フィラー」を『マイカ、ガラス繊維等の板状、粒
状、繊維状等の無機フィラー』に訂正する。
- (2) 明細書第17頁の第1表を別紙のとおりに訂正す
る。

以上

61-14248

手続補正書 (自発)

平成2年12月24日

特許庁長官 楠 松 敏 殿

- 1 事件の表示
昭和59年 特許願 第134106号
- 2 発明の名称
熱可塑性樹脂組成物
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
名称 三菱油化株式会社
代表取締役 吉田正樹
- 4 代理人
郵便番号160
住所 東京都新宿区西新宿7丁目11番15号
ミヤコビル 電話 (03) 369-2835
FAX. (03) 360-3602
氏名 (7808)弁理士 厚田桂一郎
- 5 補正命令の日付 自発
- 6 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
- 7 補正の内容

2.12.00

第 1 表

61-14248

		実 施 例					比 較 例						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
配 合 (重 量 部)	K R A T O N - G 1652	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	P-E-ブロック共重合体	100	140	200	50	300	30	120	400	0	400	0	0
	プロピレン単独重合体	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	100	0
	P-E-ランダム共重合体	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	ゴ ム 用 軟 化 剤	0	10	0	0	0	0	60	0	20	0	0	0
	E・P-共重合体ゴム	0	0	100	0	0	0	0	0	70	300	0	0
品 質	M F R g/10分	8.4	9.7	13.3	6.2	10.5	2.3	15.0	14.7	17.3	10.2	5.3	8.5
	曲 げ 弾 性 率 kg/cm ²	3000	2650	2960	1680	6200	1400	1800	7500	4500	2800	3800	3500
	引 張 強 度 kg/cm ²	340	225	145	360	390	380	110	410	75	83	400	380
	引 張 伸 度 %	570	520	520	500	700	650	400	550	600	530	600	610
	脆 化 温 度 -30℃	可	可	可	可	可	可	可	折	折	可	折	折
	スパイラルフロー mm	590	610	700	530	630	370	820	750	890	620	500	595
	引 掻 荷 重 g	530	500	400	350	465	210	160	500	220	180	550	540